

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342966

(43) 公開日 平成4年(1992)11月30日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z	8939-4K		
4/62	Z	8222-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-214828

(22) 出願日 平成3年(1991)5月21日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 望月 裕二

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 石原 洋司

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 能勢 博義

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

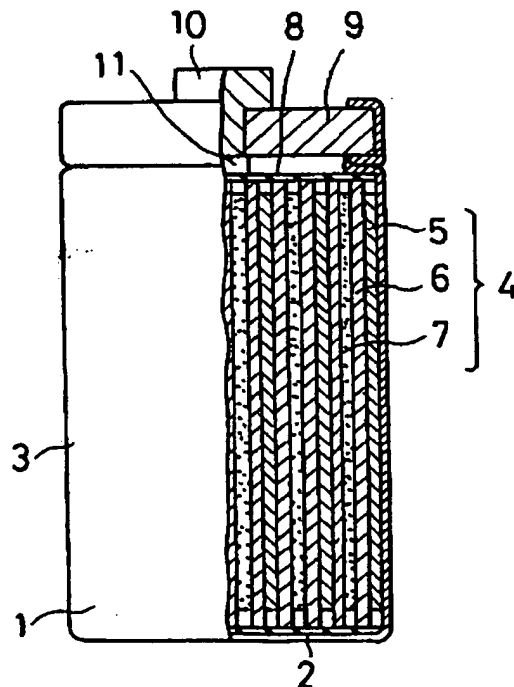
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水溶媒二次電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は非水溶媒二次電池の充放電サイクル寿命を改善するためになされたものである。普通炭素質材料を負極担持体とし、ポリテトラフルオロエチレンを結着材に用いている。しかし、充放電サイクルにより、結着剤が反応分解し、結着能力を大幅に低下する。このため脱落、内部短絡等が発生し、充放電サイクル特性は良好でなかった。

【構成】 本発明は炭素質物に担持されたリチウムの負極体と、セパレータと、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とする正極体とからなる非水溶媒二次電池において、該負極体の結着剤として、カルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムを重量比で1:2に秤取して、これを炭素質材料に混合スラリーとして負極合剤としたものである。この結着剤により負極体の脱落、内部短絡が改善され、充放電サイクル特性が向上した。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機化合物の焼成体である炭素質物と該炭素質物に担持されリチウム又はリチウムを主体とするアルカリ金属とから成る負極体と、セパレータと、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とする正極体とを、この順序で一体的に積層してなる発電要素を具備する非水溶媒二次電池において、該負極体の結着剤として、カルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムとを用いることを特徴とする非水溶媒二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は負極担持体として炭素材料を用いる非水溶媒二次電池の負極体の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達に伴い、小型で軽量、かつ、エネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。この種の二次電池としては、負極活物質としてリチウム又はリチウム合金を用い、正極活物質としてモリブデン、バナジウム、チタン、ニオブなどの酸化物、硫化物、セレン化合物等を用いたものが知られている。また最近では、高エネルギー密度を有するマンガン酸化物のサイクル特性を改良・向上させたスピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  や、他のリチウムマンガン酸化物についての検討が活発に行われている。

【0003】 これらのリチウムマンガン酸化物を正極活物質とし、リチウムを負極活物質とする電池系においては、サイクルを繰り返すことによって負極活物質であるリチウムの溶解・析出反応が繰り返され、やがてリチウム基板上に針状のリチウムデンドライト析出物を形成するという問題が生じる。そのため、電池系においては、正極活物質中で徐々に進行する結晶構造の崩れとともに、負極側におけるデンドライトの生成と溶媒の分解反応によって電池寿命は規定され、500サイクル以上の寿命と長期間にわたる信頼性を有する電池の製造は非常に困難であった。

【0004】 このような問題を回避するために、負極に各種の有機化合物を焼成した炭素質物に、リチウム又はリチウムを主体とするアルカリ金属を担持させて構成する二次電池が試みられている。このような負極を用いることにより、リチウムデンドライトの析出が防止されサイクル特性が向上し、かつ、金属リチウムを使用していないため安全性についても向上されてきている。

【0005】 一方、これらマンガン酸化物と異なる反応形態である層状化合物のインターカレーション又はドーピング現象を利用した電極活物質が注目を集めている。これらの電極活物質は、充電、放電反応時において複雑な化学反応を起こさないことから、極めて優れた充放電サイクル特性を有することが期待される。中でも炭素質

2

材料を負極担持体とし、正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  /  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  を用いた電池系が提案されている。しかし、炭素質材料を負極活物質とした場合、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  等の金属カルコゲン化合物を正極活物質としてもちいると起電力が小さい (1.0 ~ 1.2 V)。そこで、正極活物質としては、3.5 V 程度の平均作動電圧を示す  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$  等が検討されてきている。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、炭素質材料を負極担持体として使用した電池は、充放電サイクル寿命が短く又十分な容量維持率を得ることができなかった。即ち、ここでは結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを用いたが、充放電サイクルの進行と共にリチウムと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンとが反応・分解し、負極体の結着能力を大幅に低下させる。その結果、集電体と負極担持体との導電性が損なわれ電池内部抵抗を大幅に増加させた。また結着能力の低下による負極担持体の脱落、及び内部短絡等の問題があった。又、結着剤としてエチレン-プロピレン-環状ジエンの三元共重合体を用いたものは負極担持体を覆うような結着形態をとるため電池内部抵抗を大幅に増加させ充分な特性を得ることができなかった。

【0007】 本発明はかかる問題点を改善するためになされたもので、充放電サイクル寿命に優れ、かつ高い容量維持率をもつ非水溶媒二次電池を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水溶媒二次電池は、有機化合物の焼成体である炭素質物と該炭素質物に担持されリチウム又はリチウムを主体とするアルカリ金属とから成る負極体と、セパレータと、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とする正極体とを、この順序で一体的に積層してなる発電要素を具備する非水溶媒二次電池において、該負極体の結着剤として、カルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムの混合溶媒を用いることを特徴とする。

【0009】 本発明で用いられるリチウム含有複合酸化物は、一般的に次のような方法で合成される。すなわち、リチウムと、Co、Ni、Fe、またはMnから選ばれる1種又は2種以上の遷移金属の炭素塩、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物などを出発原料として、これらを化学量論比で混合し、焼成することによって得られる。なお出発原料としては炭酸塩が好ましい。焼成温度は出発原料により多少異なるが、通常は600~1,000℃の温度範囲で、好ましくは600~800℃の範囲である。

【0010】 負極担持体である炭素質材料は、電池特性の向上のために、好ましくは有機化合物を焼成してなる

炭素質材を用いる。この炭素質材料の原料となる有機化合物としては、通常使用されているものであれば特に限定されるものではなく、フェノール樹脂、とくにノボラック樹脂、ならびにポリアクリロニトリル等を用いることができる。またこの炭素質材料としては、特願平1-283086号に示すような有機化合物焼成体の特性を有するものが、とくに好ましい。

【0011】本発明で結着剤として用いられるカルボキシメチルセルロース（以下CMC）は、特に限定はなく一般に市販品を用いることができるが、なかでもエーテル化度0.5～2.5、平均重合度100～2,000、平均分子量25,000～400,000のもので中和剤としてアンモニウム塩を用いたものが特に好ましい。又、スチレン・ブタジエンゴム（以下SBR）にいても特に限定はなく一般品を用いることができるが、なかでも重合率60～95%、結合スチレン20～50%で、変性のSBRラテックスを用いることが好ましい。

【0012】なお、負極体における負極担持体量は全体の90重量%以上であり結着剤量は0.5～5重量%である。そのうちCMC量は0.5～3重量%好ましくは1～1.5重量%であり、SBR量は1～5重量%好ましくは2～3重量%である。結着剤量が5%を越えると、負極の内部抵抗が増加し、電池の重負荷放電の能力を大幅に低下させるので好ましくない。またCMC量が3%を越えると増粘効果が大きくなり後述するようなスラリー化が困難なため好ましくなく、SBR量が5%を越えると、結着効果が大きくなり電池の内部抵抗を増加させる原因となるため好ましくない。

【0013】本発明の非水溶媒二次電池に用いられる非水電解液の電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、等のリチウム塩などが挙げられる。同電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン（DME）が挙げられる。これらの溶媒は1種または2種以上の混合物で用いることができ、とくに充放電サイクル寿命を長くする観点から、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒、エチレンカーボネートと2-メチルテトラヒドロフランとの混合溶媒、エチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒が望ましい。

【0014】

【作用】本発明の二次電池において、負極体の結着剤にCMCとSBRを用いることによりリチウムと結着剤との反応はなくなり、その結果、充放電サイクルを繰り返しても集電体と負極担持体との導電性を損なうことにより生ずる電池内部抵抗の増加、また結着能力の低下による負極担持体の脱落、及び内部短絡はなくなる。従って、

充放電サイクル寿命が向上され、しかも電池性能が安定した非水溶媒二次電池を得ることができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により、図面を参照しつつ詳細に説明する。

実施例

市販の炭酸リチウム、炭酸コバルトを、 $\text{Li}$ と $\text{Co}$ のモル比で $\text{Li}/\text{Co}=1.10$ になるように秤量し、乳鉢において充分混合した。この混合物をアルミナ製のルツボにいれ、電気炉において、 $800^\circ\text{C}$ で6時間加熱処理を行った。得られた焼成物は、冷却後再度粉碎し、同様に $800^\circ\text{C}$ で6時間加熱処理を行い、その後、蒸留水で充分に洗浄し、未反応のアルカリ分を洗い流した。この生成物は粉末X線法で $\text{LiCoO}_2$ と確認された。この生成物90重量%、導電材としてアセチレンブラック7重量%及び結着剤としてエチレン・プロピレン・環状ジエンの三元共重合体3重量%をヘキサソ中で混練してスラリー状の正極合剤を調整し、この正極合剤を厚さ $10\mu\text{m}$ のステンレス基板上に塗布・風乾した後、加圧して一定厚にし、つづいて、 $0.26\text{mm}$ 厚の正極合剤層を有する板上の正極を製造した。

【0016】一方、負極担持体である炭素質材料は、ノボラック樹脂を窒素雰囲気下で $950^\circ\text{C}$ で焼成した後、さらに、 $2,000^\circ\text{C}$ に加熱して炭素化することによって製造し、粉碎して平均径 $10\mu\text{m}$ の粉末とした。結着剤に用いるCMCとSBRはそれぞれ蒸留水で溶解させ、上記した炭素質材料と結着剤の割合が重量比で96:4（またCMCとSBRの割合が重量比で1:2）となるように分散させスラリー状の負極合剤を製造した。この負極合剤を厚さ $10\mu\text{m}$ のステンレス基板上に塗布・乾燥して厚さ $0.2\text{mm}$ の負極合剤層を有する板状の負極を製造した。このようにして得られた正・負極を用いて、図1に示すような単三（AA）サイズの非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0017】すなわち、非水溶媒二次電池1は、底部に絶縁体2が配置され、負極端子を兼ねる有底筒状のステンレス容器3を有する。この容器3には、電極群4が収納されている。この電極群4は、負極5、セパレータ6及び正極7をこの順序で積層した帯状物を、負極5が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。前記のセパレータ6には、電解液を含浸したポリプロピレン性多孔質フィルムから形成されている。各電解液は、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒（体積比率50:50）に、電解質として六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を0.5モル濃度含有する。容器3内で前記の電極群4の上方には、中心を開口した絶縁板8が配置されている前記の容器3の上部開口部には、絶縁封口体9が、該容器3に気密にかしめ固定されている。この絶縁板8の中央開口部には、正極端子10が嵌合されている。この正極端子1

5

0は、前記の正極7に正極リード11を介して接続されている。なお、前記の負極5は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記の容器3に接続されている。

#### 【0018】比較例1

負極の結着剤にポリテトラフルオロエチレンを用いた以外は実施例と同様な構成の非水溶媒二次電池を組み立てた。

#### 【0019】比較例2

負極の結着剤にエチレン-プロピレン-環状ジエンの三元共重合体をもちいた以外は実施例と同様な構成の非水溶媒二次電池を組み立てた。このようにして組み立てた実施例、比較例1、2の3種類の非水溶媒二次電池について、20℃の一定温度、100mAの一定電流で4.3Vから3.0Vまでの電圧範囲の充放電評価を行った。その結果を図2に示す。図中Aは本実施例の電池、Bは比較例1の電池、Cは比較例2の電池の放電容量維持率曲線である。図2から明らかなように、本実施例の非水溶媒二次電池は、比較例1、2の電池に比べ充放電サイクルを繰り返し行っても高い容量維持率を示し、優れた性能を有することが分かる。又、評価を終了した電池を分解し負極電極の表面状態を観察すると、比較例1の電池は、電極がボロボロになっており、これはリチウ

6

ムと結着剤が反応・分解したためによるものと考えられ、比較例2の電池は、電極表面にかなりのリチウムが析出していた。

#### 【0020】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の非水溶媒二次電池は、負極担持体に炭素質材料を用い、正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を用い、かつ負極体の結着剤としてCMCとSBRを用いることによって、充放電サイクルにともなうリチウムと結着剤の反応・分解、等をなくすることができ、前記した原因で生ずる負極担持体の脱落及び内部短絡をも改善することができる。よって、容量維持率を向上し、かつ長寿命を有する優れた非水溶媒二次電池を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

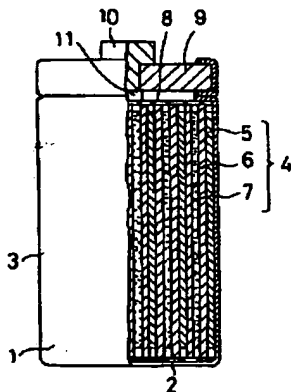
【図1】本発明の実施例である非水溶媒二次電池の半載断面図である。

【図2】本発明の実施例電池Aと、比較例1電池Bと、比較例2電池Cの充放電サイクル数と放電容量維持率との特性図である。

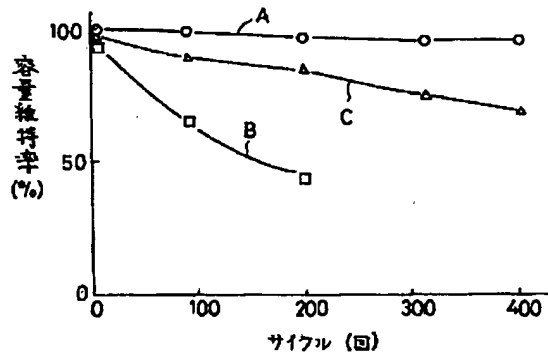
#### 【符号の説明】

- 1…非水溶媒二次電池
- 4…電極群
- 5…負極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 阿左美 義明

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-342966

(43)Date of publication of application : 30.11.1992

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/62

(21)Application number : 03-214828

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1991

(72)Inventor : MOCHIZUKI YUJI

**ISHIHARA YOJI**

NOSE HIROYOSHI

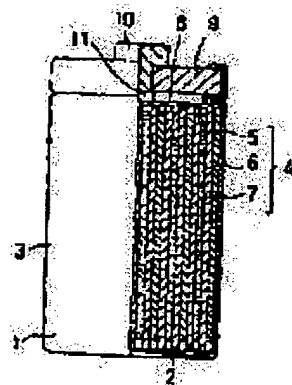
**ASAMI YOSHIKI**

**(54) SECONDARY BATTERY WITH NON-AQUEOUS SOLVENT**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To equip a secondary battery with excellent charge/discharge cyclic life and a high rate of capacity retention by using carboxymethylcellulose and styrene butadiene rubber as a bonding agent for a negative electrode body.

**CONSTITUTION:** A negative electrode body 5 consisting of a carbonaceous substance as a sintered body of an organic compound and Li or a Li-based alkali metal which is borne by this carbonaceous substance, a separator 6, and a positive electrode body 7 whose active substance is Li-containing composite oxide are put one over another consolidatedly in the sequence as named, and thus a non-aqueous solvent secondary battery 1 is constructed. Carboxymethyle cellulose and styrene butadiene rubber are used as a bonding agent for the negative electrode body 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office